

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.02.001

KNO₃/GO 复合含能材料的制备与表征^{*}

李家宽 马小霞 胡 艳 叶迎华 沈瑞琪
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 分别采用重结晶法、中和法和溶剂-非溶剂法制备了硝酸钾/氧化石墨烯(KNO₃/GO)复合含能材料。通过负载前后质量的变化对 KNO₃ 的负载量进行比较,并运用 X 射线衍射能谱(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)、场发射扫描电镜(FESEM)和热重/差热分析(TG/DTA)对复合材料进行了表征。结果表明:3 种方法中,KNO₃ 都能均匀地负载在 GO 片层表面,溶剂-非溶剂法中 KNO₃ 的负载量最大;重结晶法制备的复合含能材料的反应快速且剧烈,反应起始温度较 GO 提前了 74 ℃;中和法制备的材料反应相对平缓,经历了 3 个阶段;溶剂-非溶剂法的热分解过程基本和纯 KNO₃ 相同。

[关键词] 含能材料;硝酸钾;氧化石墨烯;负载量;热分解

[分类号] TQ560.7

引言

黑火药作为一种点火药剂,已广泛应用于生产实践;它的主要成分为硝酸钾(KNO₃)、硫磺和木炭,其中硫磺主要作为黏合剂,并且也能保证成品粒子的硬度。但是,由于硫磺的加入,黑火药燃烧后会产生有毒有害的硫化物气体,并产生具有腐蚀性的硫酸盐残渣,不仅对人体和环境造成很大的伤害,也会对武器系统造成烧蚀和腐蚀^[1-2]。因此,在对药剂硬度要求不高的系统中,无硫型点火药剂成为研究的新方向。目前,相关研究已成功制备出了 B/KNO₃ 点火药^[3]、C/KNO₃ 点火药^[4] 和 CNTs(碳纳米管)/KNO₃ 含能材料^[5],这些药剂燃烧时不产生硫化物气体和相应残渣。但也存在不足之处:B 和 CNTs 的价格较贵,限制了其使用范围;C/KNO₃ 含能材料的输出最大压力低,燃烧速度慢。

氧化石墨烯(graphene oxide,GO)是石墨烯的衍生物,它是由单层碳原子组成的二维纳米材料,其片层上连接大量的含氧基团,在其平面上含有羟基(—OH)和醚基(—O—),片层边缘含有羧基(—COOH)和羰基(C=O)。由于含氧基团的存在,GO 具有许多优于石墨烯的性能,如良好的润湿性、两亲性、比表面积大和热导性高等^[6-7]。相关研究^[8]指出,含氧基团易发生热分解反应,GO 只需吸收很少的热量就能引起热脱氧过程,生成还原石墨烯,并放出大量的热。GO 具有含能特性,可将其作

为可燃剂,在其表面负载上氧化剂,是制备新型含能材料的一个重要的方向。将 GO 和 KNO₃ 制备成复合含能材料,利用 GO 中含氧基团的分解放热引发 KNO₃ 的氧化还原反应,能够实现体系输出能量的倍增,该反应如下所示:

$$\text{KNO}_3 + \text{GO} \longrightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{N}_2。$$

本文分别采用重结晶法、中和法和溶剂-非溶剂法制备了 KNO₃/GO 复合含能材料,利用 X 射线衍射能谱(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)和场发射扫描电镜(FESEM)对复合含能材料的表观形貌和组成进行了表征,利用热重/差热分析(TG/DTA)考察其热分解放热特性,以期合成 GO 基的新型含能材料提供参考。

1 试验部分

1.1 原材料与试验仪器

GO,改进的 Hummers 法^[9]自制;KNO₃,分析纯,西陇化工股份有限公司;KOH,分析纯,西陇化工股份有限公司;HNO₃,分析纯,上海中试化工总公司;乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;MB154S 型傅氏转换红外线光谱分析仪,日本岛津公司;S-4800 II 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;Diamond 热重/差热分析仪,美国 Perkin-Elmer 公司,升温速率为 10 ℃/min,气氛为 N₂。

^{*} 收稿日期:2015-12-22

基金项目:总装预研基金(9140A05070114BQ02073);2014 年江苏省自然科学基金青年基金(BK20140788)

作者简介:李家宽(1991~),男,硕士研究生,主要从事纳米含能材料的研究。E-mail:jslijiakuan@163.com

通信作者:胡艳(1977~),女,硕士,副研究员,主要从事纳米复合材料、亚稳态分子间复合物和含能薄膜材料等的研究。E-mail:huyan@njjust.edu.cn

1.2 KNO_3/GO 复合含能材料的制备

重结晶法:将 0.1 g 的 GO 加入 100 mL 水中,在 60 ℃ 下超声分散 30 min,再加入 13.44 g KNO_3 ,待其全部溶解后,在 60 ℃ 下机械搅拌 1 h 后,冷却至室温,抽滤,烘干。

中和法:将 0.1 g 的 GO 加入 80 mL 水中,在 60 ℃ 下超声分散 30 min,加入适量的 KOH 固体,搅拌至其全部溶解,再向上述溶液中滴加一定浓度的稀 HNO_3 溶液,滴加完后,将上述溶液在 60 ℃ 下机械搅拌 1 h,再冷却至室温,抽滤,烘干。

溶剂-非溶剂法:将 0.1 g GO 和 13.44 g KNO_3 加入到 100 mL 水中,在 60 ℃ 下超声分散 30 min,再将上述溶液以 1~2 滴/秒的速度滴加到剧烈搅拌下的 300 mL 的无水乙醇中,滴加完后,将上述溶液在 60 ℃ 下恒温机械搅拌 1 h,冷却至室温,抽滤,烘干。

2 结果与讨论

2.1 KNO_3 的负载量

3 种方法制备的 KNO_3/GO 复合含能材料中 KNO_3 的负载量如表 1 所示。

表 1 KNO_3/GO 复合含能材料中 KNO_3 的负载量

Tab. 1 Loading amount of KNO_3 in KNO_3/GO composite energetic materials

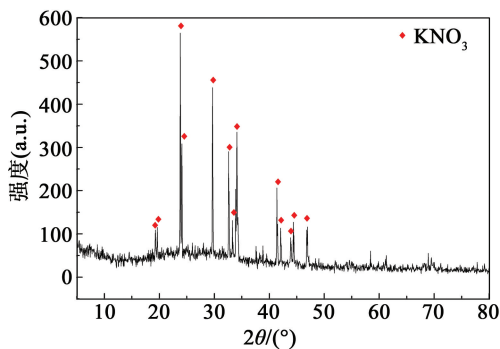
试验方法	重结晶法	中和法	溶剂-非溶剂法
KNO_3/g	0.062 0	0.016 4	4.278 9

由表 1 可知,在 GO 质量相同的条件下,溶剂-非溶剂法的 KNO_3 负载量最多,达到 4.278 9 g,而重结晶法和中和法的负载量较少。这是由于溶解在溶剂中的 K^+ 通过插层进入氧化石墨层间,在静电力和范德华力等作用下与 GO 中含氧基团成键,使得 K^+ 吸附在 GO 上,一定的条件下 KNO_3 在 GO 片层表面原位成核、生长并晶化,同时进一步剥离 GO 片层。溶剂-非溶剂法由于 KNO_3 不溶于乙醇,使得更多的 KNO_3 在滴入乙醇时析出,并在 GO 片层上结晶生长,从而使溶剂-非溶剂法制备的复合材料中 KNO_3 的负载量大大增加。

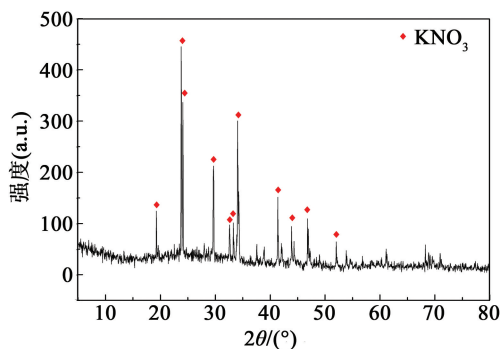
2.2 XRD 分析

3 种方法制备的 KNO_3/GO 复合含能材料的 X 射线衍射能谱如图 1 所示。

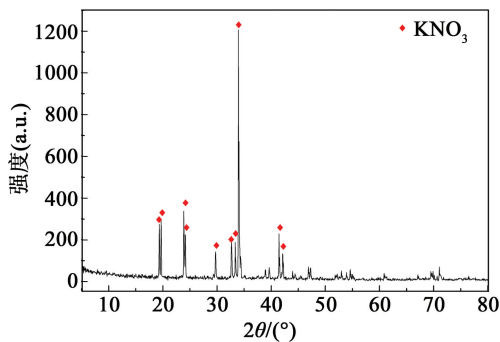
由图 1 可见,3 种方法制备的复合含能材料的衍射峰分别与 KNO_3 的标准卡片 JCPDS71-1558、JCPDS05-0377、JCPDS74-2055 相对应,均表现为斜方晶系的 KNO_3 晶体的特征衍射峰,但各峰的相对强度有所区别,说明不同方法制备的材料各晶面择



(a) 重结晶法



(b) 中和法



(c) 溶剂-非溶剂法

图 1 KNO_3/GO 复合含能材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of KNO_3/GO composite energetic materials

优取向、生长不同。并且 KNO_3 的特征峰尖锐,半峰宽较窄,说明 3 种方法中 KNO_3 的结晶度都比较好。3 种方法制备的 KNO_3/GO 复合含能材料在 $2\theta = 11.5^\circ$ 处都没有出现 GO 的特征衍射峰,这可能是由于 KNO_3 在 GO 片层表面结晶生长,使 GO 片层间距扩大,从而阻碍了 GO 片层的有序堆积。

2.3 FTIR 分析

GO 和 3 种方法制备的 KNO_3/GO 复合含能材料的 FTIR 如图 2 所示。

由图 2 可知,波数为 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右出现的较强吸收峰是—OH 伸缩振动吸收峰,GO 的吸水性较强,所以该峰较强且宽^[10]。GO 在 $1\,720$ 、 $1\,389$ 、 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动

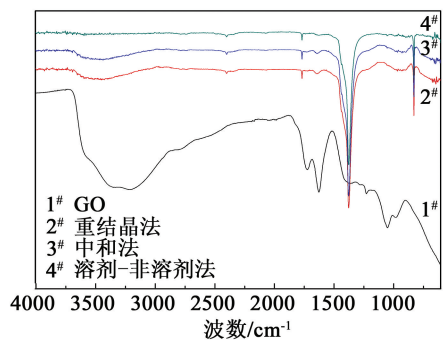


图 2 GO 和 KNO₃/GO 复合含能材料的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of GO and KNO₃/GO composite energetic materials

吸收峰、—OH变形振动吸收峰和C—O—C弯曲振动吸收峰;1 620 cm⁻¹处的吸收峰为碳骨架的伸缩振动吸收峰。3 种方法制备的复合材料在 2 368、1 763、1 378 cm⁻¹和 825 cm⁻¹处出现了 KNO₃ 的特征衍射峰,其中重结晶法和中和法制备的材料只在 3 400 cm⁻¹和 1 650 cm⁻¹处出现了较弱的—OH 伸缩振动峰和碳骨架的伸缩振动峰,而没有出现 GO 的其他特征峰,说明 K⁺ 能够与 GO 表面的含氧基团成键,从而使 KNO₃ 在 GO 片层表面原位成核、生长并晶化。溶剂-非溶剂法仅在 1 650 cm⁻¹处出现了一微弱的碳骨架的伸缩振动峰,说明有更多的 KNO₃ 在 GO 表面结晶生长。复合材料中碳骨架振动峰的出现波数相比于 GO 有所提高,可能是由于 KNO₃ 的负载使复合材料中的氧化石墨的层状结构有所变化。

2.4 FESEM 分析

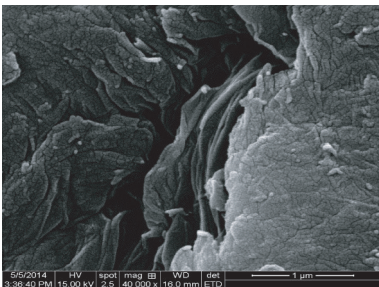
GO 和 3 种方法制备的 KNO₃/GO 复合含能材料的 FESEM 结果如图 3 所示。

由图 3(a)可知,GO 片层表面比较光滑,并呈片层状重叠在一起。由图 3(b) ~ 图 3(d)可知,GO 由于超声作用剥落下许多小的薄片,并且 3 种方法制备的复合含能材料均在 GO 片层上和片层间负载有 KNO₃。相比于其他两种方法,溶剂-非溶剂法制备的复合材料中有更多的 KNO₃ 包覆在 GO 上,这与之前的结果相一致。

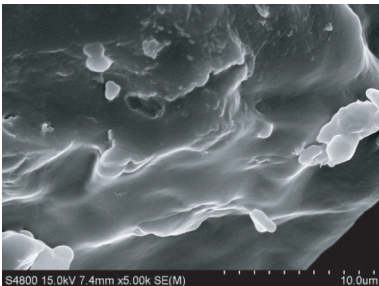
2.5 TG/DTA 分析

GO、KNO₃ 和 3 种方法制备的 KNO₃/GO 复合含能材料的 TG/DTA 曲线如图 4 所示。

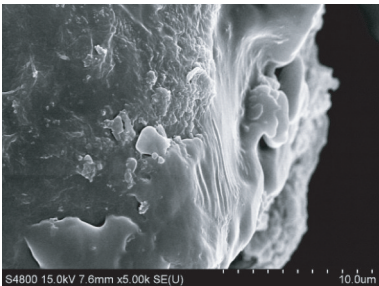
由图 4(a)可知,GO 中的含氧基团很容易吸水,故其在 100 ℃之前的质量减少是水的挥发所致。GO 的反应放热主要分为两个部分:第一部分是从 184 ℃开始,相应的 TG 曲线有一个明显的失重过程,总失重率约为 25%,这是由于 GO 中含氧基团的



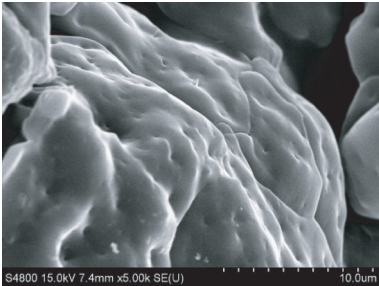
(a) GO



(b) 重结晶法



(c) 中和法



(d) 溶剂-非溶剂法

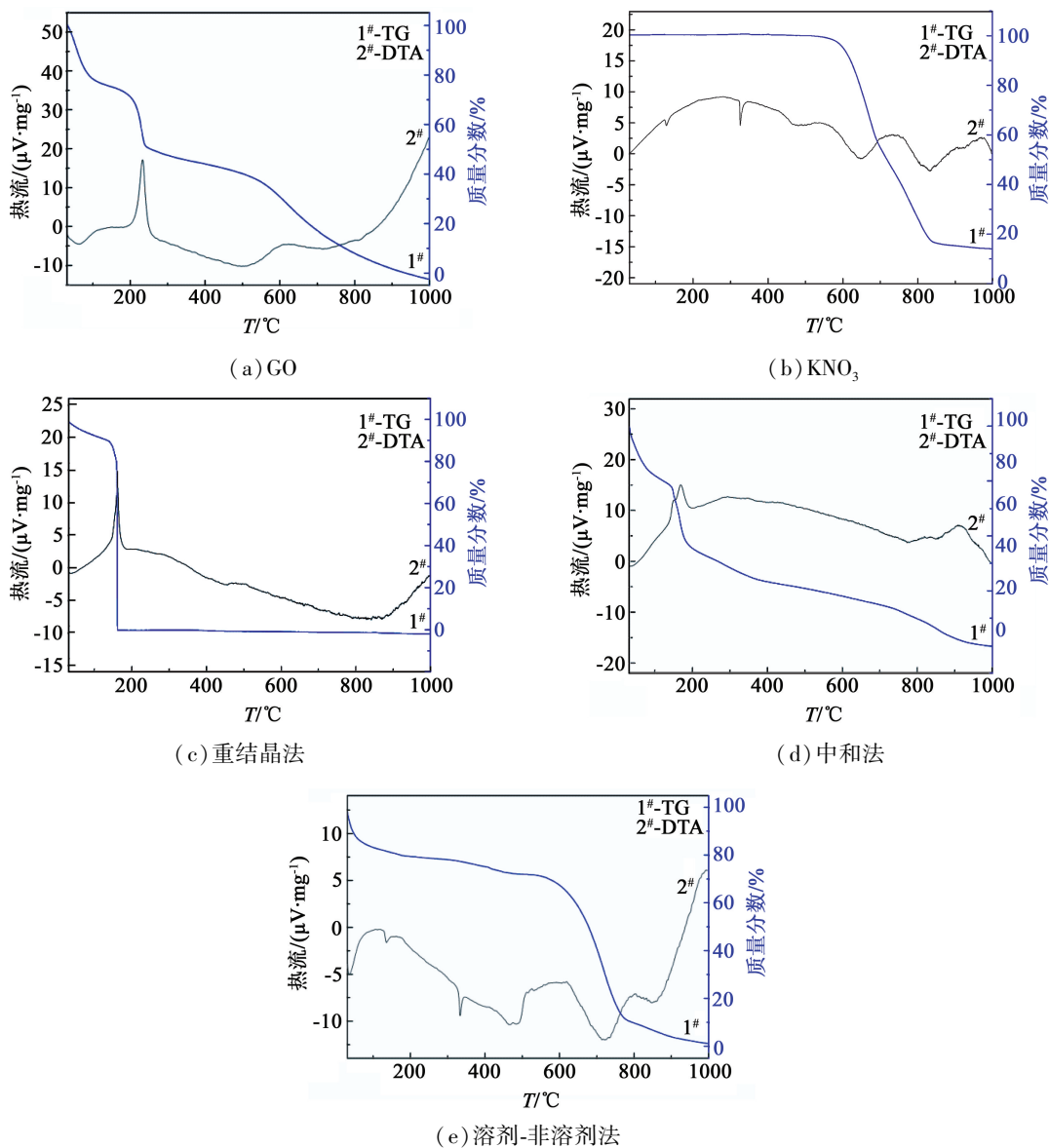
图 3 GO 和 KNO₃/GO 复合含能材料的 FESEM 照片

Fig.3 FESEM photographs of GO and KNO₃/GO composite energetic materials

分解放热生成了还原石墨烯;从500 ℃开始的第二次放热是碳骨架的燃烧所致。

由图 4(b)可知,KNO₃ 在 130 ℃和 326 ℃处都出现了吸热峰,分别为 KNO₃ 的晶型转变峰和熔融峰,KNO₃ 从 445 ℃开始分解失重,并伴随着放热过程,相应的失重率约为 84%。

图 4(c) ~ 图 4(e)分别为重结晶法、中和法和溶剂-非溶剂法制备的 KNO₃/GO 复合含能材料的 TG/DTA 曲线。根据相关文献[1]可知,重结晶法和中和法制备的含能材料的放热曲线都没有 KNO₃ 的

图 4 GO、KNO₃ 和 KNO₃/GO 复合含能材料的 TG/DTA 曲线Fig. 4 TG/DTA curves of GO, KNO₃ and KNO₃/GO composite energetic materials

晶型转变峰和熔融峰。由图 4(c)可知,重结晶法制备的样品从 110 °C 开始进行放热反应,并且反应物质量瞬间减小为 0,这应该是由 GO 和 KNO₃ 两者反应剧烈而导致产物飞溅,反应起始温度相比于 GO 中含氧基团分解放热的 184 °C 降低了 74 °C,说明 KNO₃ 的加入对 GO 中含氧基团的热分解反应具有促进作用。由图 4(d)可知,中和法样品的失重主要分为两个阶段:第一阶段从 123 °C 开始,到 199 °C 结束,存在两个放热峰,峰值温度分别为 147 °C 和 167 °C,相应的失重率约为 24%,此应分别为 KNO₃ 和部分 GO 两者的固-固相反应和未参加反应的 GO 中含氧基团的分解放热过程;第二段从 730 °C 开始,此为碳骨架的燃烧过程,相比文献[8]中报道的碳骨架的燃烧温度要高,应该是由 KNO₃ 与 GO 两

者固-固相反应后的产物(如 K₂O 等)阻碍了碳骨架的燃烧。由图 4(e)可知,溶剂-非溶剂法样品中 GO 的占比太少,因而其热分解过程基本和纯 KNO₃ 相同,分别存在 KNO₃ 的晶型转变峰、熔融峰和分解放热过程。

3 结论

1) 采用重结晶法、中和法和溶剂-非溶剂法均可制备出 KNO₃/GO 复合含能材料,KNO₃ 都能均匀地包覆在 GO 片层上,其中重结晶法和中和法的负载量约为 GO 质量的 62% 和 16%,溶剂-非溶剂法的负载量最大。

2) 重结晶法制备的 KNO₃/GO 复合材料从 110 °C 开始进行了剧烈的反应,导致产物飞溅;而中和法制备的材料反应相对平缓,分别经过了 KNO₃ 和部

分 GO 两者的固-固相反应、未参加反应的 GO 中含氧基团的分解放热过程和碳骨架的燃烧 3 个阶段;溶剂-非溶剂法由于其中 GO 的占比太少,其热分解过程和纯 KNO₃ 基本相同。

参 考 文 献

- [1] 王惠娥,沈瑞琪,叶迎华,等. 石墨/硝酸钾的热行为及分解反应动力学研究[J]. 含能材料,2012,20(6): 731-734.
WANG H E, SHEN R Q, YE Y H, et al. Thermal behaviour and decomposition reaction kinetics of graphite/potassium nitrate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(6): 731-734.
- [2] 唐桂林,赵家玉,吴煌,等. 黑火药的改进研究[J]. 火工品,2002(4):25-26,33.
TANG G L, ZHAO J Y, WU H, et al. Study on the improvement of black powder [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2002(4): 25-26,33.
- [3] 张建忠,侯聪花,胡双启,等. 不同配比安全点火药 B/KNO₃ 的研究[J]. 中国安全科学学报,2010,20(2): 80-82.
ZHANG J Z, HOU C H, HU S Q, et al. Test on the performance of ignition powder of B/KNO₃ in different mixture ratio [J]. China Safety Science Journal, 2010, 20(2): 80-82.
- [4] 崔庆忠,李满,张夫明. C/KNO₃ 点火药研究[J]. 火工品,2001(2):31-32.
CUI Q Z, LI M, ZHANG F M. Study on C/KNO₃ igniting composition [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2001(2): 31-32.
- [5] 崔庆忠,焦清介,刘帅. CNTs/KNO₃ 纳米粒子制备及表征[J]. 含能材料,2009,17(6):685-688.
CUI Q Z, JIAO Q J, LIU S. Preparation and characterization of nano-CNTs/KNO₃ composites [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(6): 685-688.
- [6] ZHU J W, ZENG G Y, NIE F D, et al. Decorating graphene oxide with CuO nanoparticles in a water-isopropanol system[J]. Nanoscale, 2010, 2(6): 988-994.
- [7] SHEN L F, ZHANG X G, LI H S, et al. Design and tailoring of a three-dimensional TiO₂-graphene-carbon nanotube nanocomposite for fast lithium storage[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(24):3096-3101.
- [8] KRISHNAN D, KIM F, LUO J Y, et al. Energetic graphene oxide: challenges and opportunities[J]. Nano Today, 2012,7(2): 137-152.
- [9] HERNANDEZ Y, NICOLASI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nature Nanotechnology,2008, 3(9):563-568.
- [10] 张晓清,杨志岩,降升平,等. 单层氧化石墨烯的快速制备及表征[J]. 天津科技大学学报,2013,28(2): 28-32.
ZHANG X Q, YANG Z Y, JIANG S P, et al. Rapid preparation and characterization of single-layered graphene oxide [J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2013, 28(2): 28-32.

Preparation and Characterization of KNO₃/GO Composite Energetic Materials

LI Jiakuan, MA Xiaoxia, HU Yan, YE Yinghua, SHEN Ruiqi

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Potassium nitrate/graphene oxide (KNO₃/GO) composite energetic materials were prepared by the methods of recrystallization, neutralization and solvent/non-solvent respectively. The loading amount of KNO₃ was measured by comparing the weight change before and after loading. The composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA). Results show that KNO₃ is coated on the surface of GO uniformly by the three methods, while the composite materials prepared by solvent/non-solvent method has the maximum loading amount. The reaction of composite materials prepared by recrystallization is rapid and intense, and the onset point of the samples increase by 74 °C compared with that of the raw GO. Samples prepared by neutralization method undergo three different reaction stages, and the reaction is relatively gentle. Thermal decomposition process of materials made by solvent/non-solvent method is the same as that of pure KNO₃.

[KEY WORDS] energetic materials; potassium nitrate; graphene oxide; loading amount; thermal decomposition